ÜBER DIE CONSTITUTION

ISOMERER

NITRO- U. BROMMESITYLENSÄUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN U. NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT

DER

KAISER WILHELMS UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

HUB. J. SCHMITZ.

STRASSBURG,
BUCHDRUCKEREI VON R. SCHULTZ & COMP.
(BERGER-LEVRAULT'S Nachf.).
1877.

78
2

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Hrn. Professor Dr. Rud. Fittig in Strassburg ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für den mir in dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien, so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden und innigsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0092

ÜBER DIE CONSTITUTION

ISOMERER

NITRO- UND BROMMESITYLENSÄUREN.

Nachdem es KEKULÉ im Jahre 1865 gelungen, durch seine Epoche machende Theorie über die aromatischen Verbindungen die dieser Reihe angehörenden Körper klar und deutlich zu charakterisiren, hat man sämmtliche organische Substanzen ihrer Zusammensetzung und ihrem Charakter nach, in zwei Abtheilungen getrennt. Die eine derselben leitet sich vom Sumpfgas, die andere vom Benzol ab.

Das Benzol ist ein Körper, welcher aus 6 Atomen Kohlenstoff und 6 Atomen Wasserstoff besteht, und in welchem die Kohlenstoffatome mit drei ihrer Affinitäten durch abwechselnd einfache und doppelte Bindung so mit einander verbunden sind, dass sie einen geschlossenen Ring bilden. Die sich vom Benzol ableitenden Verbindungen hat man «Aromatische Verbindungen» genannt.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft derselben, dass sie, je nach der Zahl und Natur der substituirenden Atome oder Atomcomplexe, eine bestimmte Anzahl isomerer Verbindungen bilden können, deren Verschiedenheit nur auf der relativen Stellung der eingetretenen Elemente beruht.

Obgleich seit der Veröffentlichung dieser Theorie erst wenig mehr wie ein Jahrzehnt verflossen ist, so ist es den Chemikern doch schon gelungen von vielen Verbindun-

gen eine grosse Anzahl, von manchen sogar sämmtliche theoretisch möglichen Isomeren, in keinem Falle aber mehr als diese, darzustellen. Ja die Erfahrungen, welche man bei der Darstellung derselben gewonnen hat, haben einen solchen Einblick in die Natur der Körper gewährt, dass man versucht hat die Gesetze aufzustellen, nach welchen sich die verschiedenen Verbindungen je nach der angewandten Reaktion bilden. Da solche Gesetze aber nur auf den Kenntnissen beruhen, welche durch eine grosse Anzahl analoger Reaktionen gewonnen werden, so ist es von Interesse, zur Bestätigung derselben und um die noch vorhandenen Lücken auszufüllen, so viel Material als möglich zu sammeln.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich es versucht, die Constitution zweier isomerer Säuren festzustellen, welche für weiter sich daraus ergebende Verbindungen von einigem Interesse sein mögen.

Da ich mich hierbei des Mesitylens als Ausgangssubstanz bediente, so sei es mir erlaubt noch kurz Einiges über die Geschichte dieses interessanten Körpers mitzutheilen.

Das Mesitylen wurde im Jahre 1838 zuerst von Rob. Kane[1] unter den Produkten des Acetons aufgefunden, welche durch Wasserabspaltung aus demselben entstehen und durch Destillation eines Gemisches von Aceton mit conc. Schwefelsäure dargestellt. Da derselbe nach damaliger Ansicht das Aceton als einen dem Alkohol analogen Körper betrachtete, so glaubte er auch, dass sich seine Derivate, das Mesityloxyd und das Mesitylen, zu demselben verhalten, wie der Aether und das ölbildende Gas zum Alkohol. Mit der fortschreitenden Erkenntniss über den wahren Zusammenhang dieser letzteren Körper zu einander, konnte sich diese Auffassung nicht lange halten und nachdem die verschiedenartigsten Ansichten über die Constitution jener Verbindungen aufgestellt wor-

1. Pogg. Ann., 44.

den waren, gelang es im Jahre 1849 A. W. Hofmann[1] nachzuweisen, dass das Mesitylen nicht nach der einfachen Formel $C^3 H^4$ zusammengesetzt sei, sondern dass ihm die Formel $C^9 H^{12}$ zukomme. Demselben fiel auch schon damals die Aehnlichkeit dieses neuen Kohlenwasserstoffs mit dem aus der Cuminsäure abgeleiteten Cumol auf, und glaubte er auch eine gewisse Analogie unter den von beiden Körpern dargestellten Verbindungen zu finden. Nichtsdestoweniger hielt er das Mesitylen noch für einen jener höher siedenden Kohlenwasserstoffe, wie sie aus dem Aethyl- und Amyl-Alkohol durch Wasser entziehende Mittel entstehen.

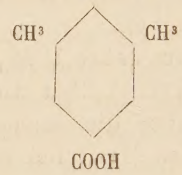
Auch als Kekulé im Jahre 1865, gestützt auf die Untersuchungen von R. Fittig[2] über die Homologen des Benzols, seine Theorie über die aromatischen Verbindungen aufstellte, hielt er das Mesitylen noch für einen Fettkörper und machte ihm den Rang unter den Abkömmlingen des Benzols streitig. Als es aber kurz darauf Fittig[3] gelang durch zweckmässige Oxydation aus dem Mesitylen drei verschiedene Säuren zu erhalten und aus diesen durch Abspaltung der Carboxylgruppen Benzol, Toluol und Isoxylol darzustellen, konnte über die Constitution desselben, als die eines Trimethylbenzols, kein Zweifel mehr herrschen und war dabei zugleich der gewünschte Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Verbindungen gefunden. Bæyer sprach dann, hierauf gestützt, die Ansicht aus, dass die Bildung des Mesitylens aus Aceton zu dem Schlusse berechtige, dass die darin enthaltenen drei Methylgruppen im Benzol symmetrisch zu einander gelagert seien, resp., dass sie die Wasserstoffatome 1 : 3 : 5 ersetzen.

Ladenburg[4] bewies dieses später dadurch, dass er den

1. Ann., 71, pag. 121.
2. Ann., 133, pag. 47 und 222; 139, pag. 184; 141, pag. 277.
3. Ann., 141, pag. 129; 147, pag. 1, 42 und 292; 148, pag. 1; 150, pag. 323.
4. Ann. 179, pag. 163.

Nachweis führte, dass die restirenden drei Wasserstoffatome gleichwerthig sind und dass durch Ersetzung irgend eines derselben nur eine Verbindung entsteht, was nur dann möglich, wenn dem Mesitylen die obige Constitution zukommt.

Oxydirt man nun eine dieser Methylgruppen, so folgt, dass nur eine einbasische Säure entstehen kann, indem es für die relative Stellung der Atomcomplexe gleichgültig ist, welche der drei Methylgruppen in Carboxyl verwandelt wird. Es muss daher der Mesitylensäure ebenfalls diese Constitution



zukommen. Ersetzt man jetzt aber eines der drei Benzolwasserstoffatome, so kann es nicht mehr gleichgültig sein, welches derselben substituirt wird, indem jetzt die Stellung des eintretenden Atoms zu der Carboxylgruppe in Betracht kommt und müssen dadurch isomere Verbindungen entstehen. Eine gleiche Verschiedenheit kann eintreten, wenn man ein Substitutionsprodukt des Mesitylens oxydirt, indem dadurch die Symmetrie gleichfalls gestört wird.

Da es nun für die Substitutionsgesetze von Interesse ist zu erfahren, wie die verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt sind, und ob ein Unterschied dadurch entsteht, wenn man zuerst im Mesitylen ein H substituirt und das Produkt oxydirt, oder wenn man dasselbe erst oxydirt und die Substitution nachher in der Säure vornimmt, so habe ich die isomeren Nitro- und Brommesitylensäuren dargestellt und ihre Constitution zu erforschen gesucht.

Zu dem Ende habe ich zuerst reine Mesitylensäure dar-

gestellt, indem ich nach den Angaben von FITTIG[1] reines, zwischen 163° und 165° siedendes Mesitylen durch mehrtägiges Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure oxydirte, aus dem Produkt durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen, Auflösen in kohlensaurem Natrium und Fällen mit heisser, conc. Salzsäure, die Säure von den Nebenprodukten trennte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig reinigte.

Da sich nun in den letzten Jahren vielfach herausgestellt hat, dass der Schmelzpunkt einer Substanz durch geringfügige Nebenumstände oft eine grosse Aenderung erleidet und dass derselbe ferner bei manchen isomeren Verbindungen fast genau bei denselben Temperaturen liegt, so hat sich die Nothwendigkeit herausgestellt, zur Identificirung und Vergleichung organischer Verbindungen noch andere Hülfsmittel hinzuzuziehen. Für diesen Zweck eignet sich die Erforschung der krystallographischen Eigenschaften fester Substanzen besonders gut, indem nicht nur die Verschiedenheit der das Molecül bildenden Atome, sondern auch die relative Stellung derselben eine Verschiedenheit der Krystallform bedingt.

Ich habe daher Herrn Prof. GROTH ersucht, die Mesitylensäure und ihre Derivate in seinem Laboratorium genauer untersuchen zu lassen. Für die Freundlichkeit und Bereitwilligkeit mit welcher sich die Herren Dr. ARZRUNI und Prof. CALDERON dieser Mühe unterzogen haben, bin ich denselben zu innigem Danke verpflichtet.

Messung der Mesitylensäure (Calderon).

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 1{,}1665 : 1 : 1{,}2003. \quad \beta = 63^\circ\ 11'.$$

Beobachtete Formen (Fig. 1 *a*):

$c = 0\,P\,(001)$; $m = \infty\,P\,(110)$;
$d = +\,P\infty\,(\bar{1}01)$; $p = +\,P\,(\bar{1}11)$;
$a = \infty\,P\infty\,(100)$.

---

1. Ann., 141, pag. 144.

Stets Zwillinge nach 0 P (Fig. 1 *b*):

$$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 91^{\circ}\ 36'$$
$$0 P : \infty P = (001) : (110) = 71^{\circ}\ 42{,}5'$$
$$+ P : 0 P = (\bar{1}10) : (001) = 68^{\circ}\ 37'$$

spaltbar nach der Basis.

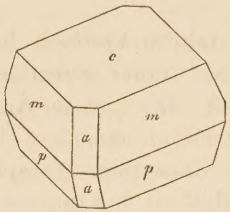


Fig. 1 *a*.

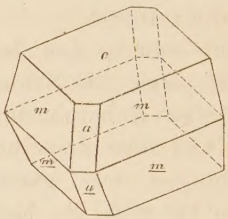


Fig. 1 *b*.

Nitromesitylensäuren.

Nach der Constitution der Mesitylensäure sind von dieser Verbindung nur zwei Isomere möglich; denn, da von den drei Wasserstoffatomen des Benzolkerns das eine zwischen den beiden Methylgruppen, von den beiden anderen aber ein jedes zwischen einer Methyl- und der Carboxylgruppe liegt, so muss zwar das erste von jedem der beiden letzteren verschieden, diese aber können, da sie symmetrisch zu den übrigen Atomen liegen, nur gleichartig sein, so dass durch Substitution des einen oder des anderen eine und dieselbe Verbindung resultiren muss.

Von diesen Nitromesitylensäuren ist die Eine schon länger bekannt. Dieselbe wurde von FITTIG[1] bei der Darstellung der Mesitylensäure unter den Nebenprodukten gefunden und von der gleichzeitig gebildeten Uvitinsäure

1. Ann., 141, pag. 149; 147, pag. 48.

vermittelst der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze getrennt. Da nun in diesem Falle sowohl die Mesitylensäure, als auch das Nitromesitylen dem Einflusse der Salpetersäure unterworfen waren, so ist es zweifelhaft, ob sich die Nitromesitylensäure hier durch Oxydation aus dem Nitromesitylen, oder ob sie sich aus der Mesitylensäure durch Nitrirung gebildet hat. Fittig und Brückner[1], welche die verschiedenen Salze dieser Säure dargestellt haben, waren durch die Aehnlichkeit der Krystallform und die fast vollständige Uebereinstimmung im Schmelzpunkte, der Ansicht, dass es wahrscheinlich sei, dass in beiden Fällen dieselbe Säure entstehe; sie hielten jedoch zur sicheren Entscheidung dieser Frage noch eine exaktere Untersuchung für erforderlich.

Aus diesem Grunde habe ich nun das Produkt, welches bei der Behandlung der Mesitylensäure mit rauchender Salpetersäure entsteht, genauer untersucht.

Wenn man trockene, pulverisirte Mesitylensäure allmählich und in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure einträgt, so wird sie im ersten Augenblick von derselben ohne bedeutende Wärmeentwicklung gelöst. Sobald aber die hierbei auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit wieder verschwunden ist, scheidet sich ein weisser, grobkörnig krystallinischer Niederschlag ab, welcher in der Salpetersäure und in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Der abfiltrirte und mit etwas Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser so lange gekocht, bis er sich vollständig gelöst und die Flüssigkeit neutral geworden war. Aus der siedend heiss filtrirten Lösung schied sich beim langsamen Erkalten eine sehr kleine Menge tafelförmiger, schuppenartig zusammengesetzter Krystalle ab, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Kühlt man die heisse Lösung schnell ab, so ereignet es sich leicht, dass man anstatt der charakteristischen, tafelförmigen Krystalle,

1. Ann., 147, pag. 48.

feine Nadeln erhält; dieselben gehen aber beim Umkrystallisiren in die erste Form über. In der Mutterlauge ist jetzt das Salz einer andern Säure enthalten, welches äusserst leicht löslich und in feinen Nadeln krystallisirt, die compakte, strahlenförmige Gruppen bilden. Die aus dem schwer löslichen Baryumsalze mit conc. Salzsäure aus siedend heisser Lösung abgeschiedene Säure schmilzt zwischen 174° und 176°; die aus dem leicht löslichen Salze auf dieselbe Weise abgeschiedene Säure zwischen 208° und 212°. Es lag demnach die Vermuthung nahe, dass die erstere Säure eine neue, mit der bekannten isomere Nitromesitylensäure, dass die zweite aber mit der FITTIG'schen Verbindung, welche bei 218° schmelzen soll, identisch sei und dass der geringe Unterschied im Schmelzpunkte nur auf Verunreinigung beruhe. Die Baryumsalze beider Säuren wurden darauf durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus frischem Wasser gereinigt, aber auch jetzt noch hatten die auf oben angegebene Weise abgeschiedenen Säuren dieselben Schmelzpunkte bewahrt. Als ich nun aber dieselben in heissem Alkohol löste und daraus durch Verdunsten krystallisiren liess, erhielt ich aus der bei 174°—176° schmelzenden Verbindung grosse, gut ausgebildete Krystalle, welche, wenn auch nicht glatt, doch ihrer Hauptmasse nach in der Nähe von 218° schmolzen und deren Form und Flächen, wie Herr Prof. FITTIG sofort erkannte, dieselben waren, wie die der von ihm früher dargestellten Säure. Der Schmelzpunkt der zweiten Säure hatte sich fast gar nicht geändert und lag jetzt zwischen 210° und 212°. Ich hatte also aus beiden Salzen so Säuren erhalten, deren Schmelzpunkte von einander und von dem von FITTIG für seine Verbindung angegebenen nur äusserst wenig verschieden waren.

Da es mir nun unwahrscheinlich vorkam, dass sich der Schmelzpunkt einer Substanz durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol um 50° ändern sollte, so führte ich beide Säuren nochmals in ihre Baryumsalze über. Die-

selben krystallisirten nichtsdestoweniger wieder in denselben charakteristischen Formen, und als ich nach noch sorgfältigerem Umkrystallisiren die Salze wieder zersetzte, erhielt ich auch die nämlichen Säuren, von denen die eine, bei 174°—176° schmelzende, beim Umkrystallisiren aus Alkohol ihren Schmelzpunkt wieder wie zuvor änderte. Unter der Annahme, dass sich die Baryumsalze doch vielleicht zur Trennung der Säuren nicht eignen möchten, stellte ich aus letzteren durch Kochen mit kohlensaurem Kalk die Calciumsalze dar. Auch diese waren in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit gut von einander zu unterscheiden; die Säure, welche das schwer lösliche Baryumsalz gegeben, bildete auch ein schwer lösliches Calciumsalz. Das letztere schied sich in besonders schönen, farblosen Krystallen aus, welche ich durch häufiges Umkrystallisiren noch weiter zu reinigen suchte. Aber die aus demselben genau auf die nämliche Weise, d. h. mit conc. Salzsäure aus heisser Lösung abgeschiedene Säure, hatte alle ihre Eigenthümlichkeiten bewahrt. Auch vermittelst der Magnesiasalze konnten keine anderen Resultate erzielt werden. Aus den schwer löslichen Salzen erhielt ich immer die Säure, welche anfangs bei 174°—176°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aber zwischen 214° und 220° schmolz und aus den leicht löslichen Salzen, diejenige mit dem Schmelzpunkt 210°— 212°. Ueber die Reinheit der Säuren konnte jetzt kein Zweifel mehr aufkommen.

Meine nächste Aufgabe war daher die, das Verhalten der Krystalle beim Schmelzen genauer zu beobachten. Als ich einige derselben im Haarröhrchen bei sehr langsam steigender Temperatur erwärmte, bemerkte ich, dass die aus schwer löslichem Salze dargestellte Säure sich dabei ganz eigenthümlich verhält; erwärmt man nämlich nur bis auf ungefähr 195°, so bleiben sie ganz unverändert, von da ab aber scheinen sich Theilchen derselben zusammenzuziehen; bei ungefähr 210° zeigen sich an einzelnen Stellen kleine Tröpfchen und bei 214° fängt die

Masse derselben an zu schmelzen; ich musste aber bis auf 220°,5 erhitzen, um eine ganz klare Flüssigkeit zu erhalten. Als ich jetzt langsam erkalten liess, erstarrte die Flüssigkeit nicht wie zu erwarten, etwas unter ihrem Schmelzpunkte, sondern blieb bis bei 162°—161° unverändert; dann krystallisirte sie momentan und schmolz von Neuem langsam erwärmt jetzt schon bei 167°—168° glatt. Ich habe die Versuche mehrere Male wiederholt und die Masse selbst bis zum Erstarren des Paraffins abkühlen lassen, ohne einen Unterschied wahrzunehmen; als ich dieselbe aber bis auf gewöhnliche Temperatur hatte erkalten lassen, war der Schmelzpunkt wieder der höhere geworden. Dieselbe Umwandlung findet statt, wenn man die bei 168° wieder vollständig geschmolzene Masse höher erwärmt und nun mit einem Krystallsplitterchen der festen Säure berührt; sie erstarrt sogar noch ganz vollständig, wenn man schon bis über 200° erwärmt hat.

Die aus leicht löslichem Baryumsalz erhaltene Säure zeigte keine derartigen Erscheinungen; sie schmolz ebenso constant zwischen 210° und 212°, wenn sie aus heisser Salzlösung abgeschieden, als wenn sie aus alkoholischer Lösung erhalten worden war und erstarrte regelmässig wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte.

Da ich die Verschiedenheit der beiden Säuren so constatirt habe, so will ich nun die Eigenschaften derselben und ihrer Salze genauer beschreiben und bezeichne zur Unterscheidung die aus leicht löslichem Baryumsalze erhaltene Verbindung mit «α», die aus schwer löslichem Salze abgeschiedene mit «β».

α Nitromesitylensäure. $C^9 H^9 (NO^2) O^2$.

Diese Säure entsteht in vorwiegender Menge, wenn man trockene Mesitylensäure mit rauchender Salpetersäure behandelt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in langen, feinen Nadeln.

Aus Alkohol und Aether erhält man sie in grösseren, farblosen Krystallen, welche bei 210°—212° schmelzen. Da diese aber die Eigenthümlichkeit besitzen, nur in complicirten, mehrfach durchwachsenen Zwillingen zu krystallisiren, so haben bis jetzt noch keine exakten Messungen davon gemacht werden können. Dieselben scheinen dem triklinen System anzugehören.

0,2091 Gr. gaben mit CuO verbrannt:

0,0925 Gr. H^2O = 0,0103 H
0,4239 Gr. CO^2 = 0,1156 C

	berechnet:		gefunden:
C^9 =	108 =	55,38	55,28
H^9 =	9 =	4,62	4,92
N =	14 =	7,18	
O^4 =	64 =	32,82	
	195	100,00.	

α Nitromesitylensaures Baryum. $Ba(C^9H^8NO^4)^2 + 4H^2O$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man α Nitromesitylensäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt längere Zeit kocht. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht, in heissem Wasser in fast jedem Verhältniss löslich sind.

I. 0,3573 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0399 Gr. H^2O und gaben 0,1396 Gr. $BaSO^4$ = 0,0821 Gr. Ba

II. 0,2379 Gr. verloren bei 145° 0,0284 Gr. H^2O und gaben 0,0927 Gr. $BaSO^4$ = 0,0545 Gr. Ba

	berechnet:		gefunden:	
			I.	II.
$2(C^9H^8NO^4)$ =	388 =	64,99		
Ba =	137 =	22,95	22,93	22,91
$4H^2O$ =	72 =	12,06	11,19	11,94
	597	100,00		

α Nitromesitylensaures Calcium.

Diese Verbindung wird wie das Baryumsalz dargestellt. Sie ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten nicht, sondern erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen, seidenartigen Nadeln.

α Nitromesitylensaures Magnesium

ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten nicht, lässt sich bis zur Syrupdicke eindampfen und bildet beim längeren Stehen über Schwefelsäure krystallinische Krusten.

α Nitromesitylensäure Aethyl-Aether. $C^9 H^8 (NO^2) O^2 C^2 H^5$.

Die mit Salzsäure-Gas in der Kälte gesättigte Lösung der α Nitromesitylensäure in absolutem Alkohol wurde am aufwärts gerichteten LIEBIG'schen Kühler eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Waschen mit kohlensaurem Natrium und Wasser gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der α Nitromesitylensäure Aether ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, namentlich in heissem, und krystallisirt daraus in grösseren, tafelförmigen Krystallen, welche wegen ihrer starken Streifung nicht gemessen werden konnten. Er schmilzt bei 64°—65°.

β Nitromesitylensäure. $C^9 H^9 (NO^2) O^2$.

Diese Säure wird bei der Nitrirung der Mesitylensäure durch rauchende Salpetersäure in sehr kleiner Menge erhalten und, wie oben mitgetheilt, von der isomeren α Verbindung vermittelst der verschieden löslichen Ba-

ryumsalze getrennt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in festen, compakten Krystallen. In Alkohol, namentlich in heissem, löst sie sich leicht und kann daraus in sehr grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, welche bei 214° — 221° schmelzen.

Dieselben gehören nach den Messungen des Herrn Prof. Calderon dem monoklinen System an und zeigen folgende Formen:

Fig. 2.

$m = \infty P\ (110)$; $q = (+ P \infty)\ (011)$;
$d = + 2P \infty\ (\bar{2}01)$; $o = + P\ (\bar{1}11)$;
$b = (\infty P \infty)\ (010)$.

$a : b : c = 1{,}1777 : 1 : 0{,}8131.\ \beta = 69° 55'/_2'.$

$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 95° 47'$
$0P : \infty P = (001) : (110) = 76° 41\,'/_2'$
$+P : \infty P = (\bar{1}11) : (001) = 52° 46'$

Spaltbarkeit nach der Basis vollkommen.

Vergleicht man diese Form mit derjenigen der Mesitylensäure, so sieht man, dass der Eintritt der NO^2-Gruppe in dem Axen-Verhältniss a:b fast gar keine Aenderung hervorgebracht hat, und dass der Hauptunterschied beider Krystallformen in der Grösse der Vertikalaxe besteht. Für diese Wirkung der Nitrogruppe sind viele ähnliche Beispiele schon bekannt[1].

Diese Säure ist dadurch interessant, dass sie in drei physikalisch verschiedenen Modifikationen existiren kann, und drei verschiedene Baryumsalze bildet, welche sich durch ihren Wassergehalt und ihre Krystallform unter-

1. Siehe P. Groth, Poggendorff's Ann., 141, pag. 34.

scheiden. Fällt man sie nämlich aus der heissen, gesättigten Lösung ihrer Salze mit conc. Salzsäure, so schmilzt sie ziemlich constant zwischen 174° und 176°; krystallisirt man sie aus Alkohol, so schmelzen die Krystalle erst bei 214° — 221°, so unregelmässig als ob die Substanz nicht rein sei; lässt man dann langsam erkalten, so bleibt sie bis zu 162° —161° flüssig, krystallisirt dann momentan und schmilzt, wieder erwärmt, jetzt glatt bei 167° bis 168°. Durch Abkühlen bis auf gewöhnliche Temperatur, oder Berühren in geschmolzenem Zustande mit einem Krystallsplitterchen geht sie aus dem niedrig schmelzenden labilen Zustande in die über 200° schmelzende stabilere Modifikation über.

β **Nitromesitylensaures Baryum.** $(C^9 H^8 NO^4)^2 Ba + 4 H^2 O$.

Dieses Salz wird durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt dargestellt. Es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim langsamen Erkalten mit 4 Molekülen Krystallwasser in monoklinen Tafeln, welche sich schuppenartig aneinander lagern, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas weniger schwer löslich sind.

I. 0,3772 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren auf 135° erhitzt 0,0434 Gr. H^2O und gaben 0,1488 Gr. $BaSO^4$ = 0,0875 Gr. Ba

	berechnet:		gefunden:		
$2(C^9H^8[NO^2]O^2)$	= 388 =	64,99	I.	II.	III.
Ba	= 137 =	22,95	23,19	23,22	23,20
$4H^2O$	= 72 =	12,06	11,50	11,67	11,54
	597	100,00			

Nach den Untersuchungen von Fittig[1] erhält man bei langsamer Abscheidung aus verdünnter Lösung ein Salz

1. Ann., 141, pag. 150.

mit 6 Molekülen Wasser und beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung ein solches mit nur 2 Molekülen Krystallwasser.

β Nitromesitylensaures Calcium.

Diese Verbindung wird auf ähnliche Weise wie die vorige dargestellt. Sie ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten und Verdunsten in farblosen, zolllangen, nadelförmigen Prismen, welche eine schiefe Endfläche zeigen und dem monoklinen System anzugehören scheinen.

β Nitromesitylensaures Magnesium.

Dieses Salz bildet schwer lösliche, tafelförmige Krystalle, welche ihrem Aussehen nach den monoklinen Tafeln des Baryumsalzes sehr ähnlich sind.

β Nitromesitylensäure Aethyl-Aether. $C^9 H^8 (NO^2) O^2 C^2 H^5$.

Die mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigte Lösung der Säure in absolutem Alkohol wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Waschen mit kohlensaurem Natrium und Wasser gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der β Nitromesitylensäure-Aether ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, langen Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen und schmilzt bei 72°.

Da wir so mit den charakteristischen Eigenschaften der beiden Säuren gut bekannt geworden sind, so tritt jetzt die Frage an uns heran, welche derselben ist mit der von FITTIG dargestellten Nitromesitylensäure identisch? Aus der Beschreibung der Salze und der Vergleichung

der Schmelzpunkte lässt sich kein genügender Schluss ziehen, indem beide Säuren in der Nähe von 218° schmelzen, und beide, unter Umständen, in feinen Nadeln krystallisirende Baryumsalze bilden. Herr Prof. FITTIG hatte daher die Freundlichkeit mir einige Krystalle der Säure, welche er bei seiner ersten Arbeit über das Mesitylen dargestellt, zur Verfügung zu stellen. Bei der Vergleichung dieser drei Säuren fand ich, dass die von FITTIG dargestellten Krystalle ihrer Hauptmasse nach unregelmässig zwischen 214° und 220½° schmelzen, bei langsamem Erkalten bei 162° erstarren und von Neuem erwärmt bei 167° — 168° schmelzen, genau so wie ich es bei den Krystallen der β Nitromesitylensäure beschrieben habe, und dass seine Säure in denselben monoklinen Krystallformen mit demselben Axenverhältniss auftritt. Das aus der FITTIG'schen Säure durch Kochen mit Ba CO^3 und Wasser dargestellte Baryumsalz krystallisirte nicht in den tafelförmigen Krystallen, sondern in feinen Nadeln, ein Umstand, welcher mich lange zu falschen Schlüssen verleitet und dessen Aufklärung mir viele Schwierigkeiten verursacht hat.

Bei der geringen mir zu Gebote stehenden Quantität war es aber schwer gewesen, dieselben Temperatur- und Löslichkeits-Verhältnisse zu beobachten, was doch von Wichtigkeit ist, weil diese Säure je nach der Temperatur und Concentration der Lösung verschiedene Baryumsalze bildet. Da ich nun bei einem Versuche aus einigen Krystallen der β Säure ebenfalls ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz erhielt, so lässt sich weniger aus der Form der Krystalle als aus ihrer Löslichkeit in Wasser ein Schluss ziehen. FITTIG hat nun aber beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Baryumsalze das nitromesitylensaure Baryum zuerst und dann das uvitinsaure Salz erhalten und daraus folgt, dass das Erstere ebenfalls schwer löslich sein muss. Ausser dieser Uebereinstimmung in der Schmelzungstemperatur der Säure und der Löslichkeit der Salze besitzen übrigens auch

die Aethylaether dieselben Eigenschaften und danach halte ich die Identität der von mir mit β bezeichneten Nitromesitylensäure mit der von FITTIG dargestellten Verbindung für erwiesen. Um grössere Mengen dieser Säure zu erhalten, erscheint das Verfahren von FITTIG das praktischste.

Amidomesitylensäuren.

α Amidomesitylensäure. $C^9 H^9 (NH^2) O^2$.

α Nitromesitylensäure wurde so lange mit Zinn und conc. Salzsäure behandelt bis sie sich vollständig gelöst hatte.

Die stark verdünnte und darauf durch $H^2 S$ vom Zinn befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der krystallinische Rückstand in kohlensaurem Natron gelöst und die Amidosäure mit Essigsäure daraus gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol gereinigt.

Die α Amidomesitylensäure krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die zwischen 186° und 187° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle zersetzen.

β Amidomesitylensäure. $C^9 H^9 (NH^2) O^2$.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise aus β Nitromesitylensäure dargestellt. Sie stimmt in allen Eigenschaften mit der von FITTIG und BRÜCKNER[1] beschriebenen Säure überein und unterscheidet sich von der isomeren α Säure hauptsächlich durch ihren Schmelzpunkt 235°.

---

1. Ann., 147, pag. 51.

Brommesitylensäuren.

Auch von diesen Säuren können, wie von den Nitromesitylensäuren, nur zwei Modifikationen existiren. Die eine derselben ist schon bekannt und wurde von FITTIG und STORER[1] aus Brommesitylen durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Da es wahrscheinlich war, dass bei der Behandlung von Mesitylensäure mit Brom auch die zweite isomere Säure entstehen würde, so habe ich den FITTIG'schen Versuch wiederholt, um die so erhaltene Säure mit den aus Mesitylensäure durch Substitution erhaltenen Verbindungen vergleichen zu können. Die dabei gemachten Beobachtungen stimmen mit den Angaben von FITTIG und STORER in allen Punkten überein.

Darauf habe ich trockne pulverisirte Mesitylensäure mit der berechneten Menge Brom in einer ziemlich weiten Schmelzröhre übergossen und diese, um zu starkes Diffundiren des Broms zu verhindern, mit einer fein ausgezogenen Röhre geschlossen. Da keine heftige Einwirkung und keine sehr starke Erwärmung eintrat, so wurde das Gemisch 36 Stunden lang stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war alles Brom verschwunden. Das Produkt wurde darauf mit kaltem Wasser gewaschen, um die noch darin enthaltene Bromwasserstoffsäure zu entfernen und mit viel Wasser und kohlensaurem Baryt gekocht. Aus der neutralen Flüssigkeit schied sich beim Erkalten zuerst das in feinen Nadeln krystallisirende Salz einer bei 212° schmelzenden Säure ab, und aus der Mutterlauge nach weiterer Concentration in grösserer Menge das Salz einer zweiten, bei 146°—147° schmelzenden Säure, welches grosse, farblose und stark lichtbrechende Krystalle bildete. Die Trennung der beiden Salze bietet keine Schwierigkeiten, obgleich sie nicht so

1. Ann., 147, pag. 8.

leicht von Statten geht wie die der analogen Nitroverbindungen.

Ich bezeichne auch hier die aus leicht löslichem Baryumsalz abgeschiedene Säure mit «α», die aus schwer löslichem Salz dargestellte mit «β».

α Brommesitylensäure. $C^9 H^9 Br O^2$,

welche auf die oben angegebene Weise aus Mesitylen durch Behandlung mit Brom dargestellt wurde und sich dabei als Hauptprodukt bildete, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem dagegen leicht und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim langsamen Abscheiden in zolllangen, feinen Nadeln. Sie ist in Alkohol, namentlich in heissem, leicht löslich und bildet beim Verdunsten desselben grosse, farblose, prismatische Krystalle, welche, wie Herr Prof. CALDERON mir mittheilte, dem rhombischen System angehören und aus den Flächen

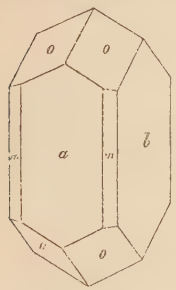


Fig. 3.

$m = \infty P\,2\,(210)$; $b = (\infty P\,\infty)\,(010)$;
$a = \infty P \infty (100)$; $o = P\,(111)$

bestehen

$a : b : c = 0{,}9274 : 1 : 0{,}4695.$
$P : \infty P \infty = (111) : (100) = 65^\circ 21'$
$P : (\infty P\,\infty) = (111) : (010) = 67^\circ 17'.$

Auch diese Säure zeigt die eigenthümliche Erscheinung der physikalischen Metamerie, wenn auch nicht in so hohem Grade wie die β Nitromesitylensäure. Die Krystalle der Säure schmelzen gut zwischen 146° und 147°; lässt man die geschmolzene Masse aber langsam erkalten, so erstarrt sie erst bei 131° und schmilzt dann von Neuem erwärmt jetzt schon zwischen 137° und 138°. Auch hier ist die niedrig schmelzende Modifikation die labile und die bei 146°—147° schmelzende die stabile.

0,3058 Gr. gaben mit Natrium-Amalgam und $AgNO^3$ behandelt 0,2498 Gr. Ag Br = 0,1063 Gr. Br

	berechnet:		gefunden:
C^9 =	108 =	47,16	
H^9 =	9 =	3,93	
Br =	80 =	34,94	34,76
O^2 =	32 =	13,97	
	229	100,00	

α **Brommesitylensaures Baryum.** $Ba\,(C^9\,H^8\,Br\,O^2)^2 + 4\,H^2\,O$

wurde durch Kochen der Säure mit viel Wasser und kohlensaurem Baryt dargestellt und krystallisirt bei langsamer Abscheidung in sehr grossen, compakten, farblosen Krystallen, welche in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und nach den Messungen des Herrn FRIEDLÆNDER dem monoklinen System angehören.

$$a : b : c = 3{,}0683 : 1 : 0{,}8040.\ \beta = 63^\circ\ 34'.$$

$$p = \infty P\,(110);\ a = \infty P\,\infty\,(100);\ d = (P\,\infty)\,(011).$$

$$\infty P : \infty P = (110) : (\bar{1}10) = 40^\circ\ 0'$$
$$(P\,\infty) : (P\,\infty) = (011) : (0\bar{1}1) = 71^\circ\ 20'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd.

0,4620 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0,0505 Gr. H^2O und gaben 0,1628 Gr. $BaSO^4$ = 0,0951 Gr. Ba

	berechnet:		gefunden:
$2\,(C^9\,H^8\,Br\,O^2)$ =	456 =	68,57	
Ba =	137 =	20,60	20,58
$4\,H^2O$ =	72 =	10,83	10,93
	665	100,00	

α **Brommesitylensaures Calcium.** $Ca\,(C^9\,H^8\,Br\,O^2)^2 + 2\,H^2\,O$

wird wie das Baryumsalz dargestellt und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in sehr feinen, kleinen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

0,2811 Gr. verloren bei 150° = 0,0188 Gr. H^2O und gaben 0,0718 Gr. Ca SO^4 = 0,0211 Gr. Ca

	berechnet:			gefunden:
$2\,(C^9\,H^8\,Br\,O^2)$	= 456	=	85,71	
Ca	= 40	=	7,51	7,51
$2\,H^2O$	= 36	=	6,77	6,69
	532		100,00	

β **Brommesitylensäure.** $C^9\,H^9\,Br\,O^2$.

Diese Säure wird ebenfalls bei der Behandlung von trockener Mesitylensäure mit Brom erhalten, aber in geringerer Menge. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser auch nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in festen, compakten Krystallen. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, welche bei 214°—215° schmelzen und nach Prof. Calderon dem monoklinen System angehören.

$a : b : c = 1{,}1932 : 1 : 0{,}7599.\ \beta = 70°\ 53'.$

Beobachtete Formen:

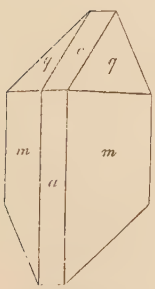


Fig. 4.

$c = 0\,P\ (001)$; $m = \infty\,P\ (110)$;
$q = (P\,\infty)\ (011)$; $a = \infty\,P\,\infty\ (100)$.

$\infty\,P : \infty\,P = (110) : (1\bar{1}0) = 96°\ 53'$
$0\,P : \infty\,P = (001) : (110) = 77°\ 34'$
$(P\,\infty) : 0\,P = (011) : (001) = 35°\ 41'$

Nach der Basis vollkommen spaltbar.

Wenn man diese Krystallform mit derjenigen der entsprechenden Nitroverbindung vergleicht, so zeigt sich eine ausserordentliche Aehnlichkeit. Die Axen a : b und die Schiefe β sind kaum verschieden und nur die Axe c weicht einigermassen ab.

β Brommesitylensaures Baryum. $Ba(C^9 H^8 Br O^2)^2$

wurde durch Kochen der Säure mit viel Wasser und $Ba CO^3$ dargestellt.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche keine Krystallwasser enthalten.

0,3152 Gr. verloren bei 135° kein Wasser und gaben 0,1235 Gr. Ba SO^4 = 0,0726 Gr. Ba

	berechnet:		gefunden:
$2 (C^9 H^8 Br O^2)$	= 456	= 76,90	
Ba	= 137	= 23,10	23,03
	593	100,00	

Vergleicht man nun diese beiden Säuren mit der aus Brommesitylen dargestellten, so findet man, dass die mit β bezeichnete Brommesitylensäure mit der von Fittig und Brückner beschriebenen Verbindung vollkommen identisch ist, indem beide Säuren in den sehr charakteristischen monoklinen Krystallformen auftreten, bei denselben Temperaturen schmelzen 214°—215° (nach den Angaben von Fittig und Brückner bei 212°) und ein schwer lösliches in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz bilden.

Nachdem ich so die beiden isomeren Nitro- und Brommesitylensäuren dargestellt und mit ihren Eigenschaften bekannt geworden war, schritt ich zur Beantwortung der Frage «welche von den beiden Brommesitylensäuren entspricht nun der α und welche der β Nitromesitylensäure?»

Zu dem Ende führte ich die α Amidomesitylensäure, nach der GRIESS'schen Methode, in die Diazoverbindung über, indem ich in das salpetersaure Salz derselben so lange salpetrige Säure leitete, bis die ganze Masse flüssig geworden war. Als ich zu dieser Flüssigkeit ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Bromwasser setzte, schied sich nach einigen Augenblicken und nachdem die Flüssigkeit etwas agitirt worden war, ein ziemlich hellgelbes, auffällig schön krystallisirendes Perbromid ab. Dasselbe wurde mit etwas kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und gelinde erwärmt. Die hierdurch eingeleitete Reduction geht nur sehr langsam von Statten und muss durch häufiges Erwärmen zu Ende geführt werden. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich die Säure durch Zusatz von viel Wasser erst in öligen Tropfen ab, die nach einiger Zeit fest werden, schneller beim Agitiren mit einem Glasstabe. Sie wurde darauf in siedendem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren in sehr schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten.

Dieselbe schmolz anfänglich bei 146°—147°, erstarrte dann bei 131° und wurde bei erneuertem Erhitzen jetzt schon bei 137° flüssig. Sie verhielt sich also ganz genau wie die α Brommesitylensäure. Ihre Identität mit derselben wurde ausserdem noch durch krystallographisches Vergleichen ihrer aus Alkohol erhaltenen, rhombischen Krystalle nachgewiesen.

Auch die β Amidomesitylensäure habe ich auf dieselbe Weise in die ihr entsprechende Brommesitylensäure umgewandelt. Es zeigte sich jedoch bei dieser Reaktion der Unterschied, dass auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu der Diazoverbindung sich das Perbromid sofort als ein orangegefärbter, fein vertheilter, amorpher Niederschlag bildete, dass die Reduktion dieses Perbromids, nachdem sie durch einmaliges, schwaches Erwärmen der alkoholischen Lösung eingeleitet, mit der grössten Leichtigkeit und vollständig von Statten ging,

und dass sich durch Zusatz von Wasser die Säure sofort in festem, krystallinischem Zustande abschied. Die aus Wasser und Alkohol umkrystallisirte Säure schmolz bei 214°—215°, bildete kurze, monokline Prismen und ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz, stimmte also in allen Eigenschaften mit der aus dem schwer löslichen Baryumsalz dargestellten β Brommesitylensäure überein.

Mit Hülfe dieser Thatsachen bin ich nun berechtigt, die Frage zu entscheiden, wie sich die Nitromesitylensäure unter den Nebenprodukten bei der Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure bildet.

Denn da: 1) die Substitution der H-Atome im Mesitylen mit ausserordentlicher Leichtigkeit erfolgt und keine isomeren Monosubstitutionsprodukte entstehen können, 2) die Substitution der H-Atome in der Mesitylensäure viel schwieriger von Statten geht und sich von den isomeren Verbindungen hauptsächlich α und wenig β Säure bildet, 3) die β Brommesitylensäure ausschliesslich bei der Oxydation von Brommesitylen entsteht und das bei der Darstellung der Mesitylensäure gebildete Nebenprodukt ebenfalls die β Nitromesitylensäure ist und da 4) die correspondirenden α und β Verbindungen eine gleiche Constitution haben, so folgt mit der grössten Wahrscheinlichkeit, dass bei der Behandlung von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure neben Mesitylensäure erst Nitromesitylen und dann aus diesem Nitromesitylensäure gebildet wird, und dass sie nicht aus der Mesitylensäure durch Substitution entsteht.

Es handelt sich jetzt darum auch noch die Constitution der beschriebenen Verbindungen festzustellen. Zu dem Ende habe ich aus den Amidomesitylensäuren

die Xylidine

dargestellt. Auch von diesen Körpern ist der eine bekannt und wie es scheint schon von mehreren Chemikern

dargestellt worden. So haben DEUMELANDT[1] 1866, MARTIUS und HOFMANN[2] 1869, GENZ[3] 1869 und TAWILDAROW[4] 1870 aus Anilinölen und Steinkohlentheer Xylidine dargestellt, aber nicht hinlänglich genau charakterisirt, um feststellen zu können welche Verbindung sie unter Händen gehabt haben. A. W. HOFMANN[5] hat aber vor kurzem aus hochsiedenden Anilinölen, durch fraktionirte Krystallisation der salpetersauren Salze, zwei Xylidine dargestellt und das eine derselben, mit α bezeichnete, genauer untersucht. Ein Xylidin von denselben Eigenschaften hat er durch Methylirung von Paratoluidin bei hoher Temperatur erhalten.

Derselbe hat auch die vorher erwähnten Xylidine mit den seinigen verglichen und es für wahrscheinlich gehalten, dass das von MARTIUS und ihm früher dargestellte mit seinem α Xylidin identisch ist. Da die Angaben über die Eigenschaften der Xylidine von DEUMELANDT und TAWILDAROW mit seinen Beobachtungen aber nicht vollkommen übereinstimmen, obwohl sie denselben nahe kommen, so lässt er es unentschieden, ob diese Chemiker mit demselben Xylidin gearbeitet haben oder mit einem anderen. Auch WROBLEWSKY[6] hat in diesem Jahre ein Xylidin aus Isoxylol dargestellt und die Eigenschaften desselben und des daraus erhaltenen Acetxylidin und Acetonitroxylidin mit den Angaben von HOFMANN über die gleichen Verbindungen verglichen und gefunden, dass dieselben identisch sind.

Da die von mir dargestellten Xylidine sich vom Mesitylen ableiten, die Stellung der Methylgruppen daher 1:3 sein muss, so habe ich das eine, aus der α Amidomesitylen-

---

1. Zeitschrift für Chemie. 1866, pag. 21.
2. Berl. Ber., II, pag. 412.
3. Berl. Ber., II, pag. 686.
4. Berl. Ber., II, pag. 553 und Zeitschrift für Chemie, 1870, pag. 418.
5. Berl. Ber., IX, pag. 1292.
6. Berl. Ber., X, pag. 1248.

säure dargestellte «α» Metaxylidin genannt und das andere dem conform «β» Metaxylidin.

α Metaxylidin. $C^8H^9NH^2$.

Gut getrocknete α Amidomesitylensäure wurde mit dem gleichen Gewicht an gebranntem Kalk innigst gemengt und in einer Retorte der trockenen Destillation unterworfen.

Man braucht die so erhaltene Base nur mit etwas Kalihydrat zu behandeln um vollständig reines Xylidin zu bekommen. Dasselbe bildet ein farbloses, am Lichte schnell dunkel werdendes Oel, welches bei 212° uncorr. siedet und die folgenden charakteristischen Salze bildet.

Salzsaures α Metaxylidin. $C^8H^9(NH^2).HCl$.

Dieses Salz wird durch Auflösen der Base in Salzsäure und bei der Darstellung von α Acetylxylidin aus α Metaxylidin mit Chloracetyl als Nebenprodukt erhalten und durch Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung leicht gereinigt.

Die zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle verloren längere Zeit auf 100° erwärmt kein Wasser.

0,2328 Gr. gaben 0,2112 Gr. AgCl = 0,0522 Gr. Cl

	berechnet:		gefunden:
$C^8H^9NH^2$	= 121,0	= 76,83	
HCl	= 36,5	= 23,17	23,03
	157,5	100,00	

Das salzsaure α Metaxylidin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser etwas leichter und krystallisirt daraus gewöhnlich in grossen, prismatischen Krystallen; doch erhält man auch leicht tafelförmige Krystalle, welche eine dimorphe Modifikation sind. Auf 130° erwärmt findet partielle Dissociation statt und kann man auch so an den kälteren Gefässwänden grosse, schöne, wasserklare Krystalle erhalten.

Messungen des Herrn Dr. Arzruni.

I. Modification. Krystallsystem monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}91777 : 1 : 0{,}28728.\ \beta = 85°\ 46'.$

Beobachtete Formen:

$m = \infty P\ (110);\ q = (P\ \infty)\ (011);\ b = (\infty P\ \infty)\ (010).$

$\infty P : (\infty P\ \infty) = (110) : (010) = 47°\ 32'$
$(P\ \infty) : (\infty P\ \infty) = (011) : (010) = 74°\ 1'$
$(P\ \infty) : \infty P = (011) : (110) = 76°\ 2'$
$(P\ \infty) : \infty P = (011) : (\bar{1}10) = 82°\ 26\frac{1}{2}'$

Krystalle lang säulenförmig nach der Axe c; ziemlich intensiv gelb gefärbt.

II. Modification. Krystallsystem monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9807 : 1 : 0{,}9531.\ \beta = 83°\ 37\frac{1}{2}'.$

Beobachtete Formen:

$c = 0P\ (001);\ m = \infty P\ (110);\ q = (P\ \infty)\ (011)$

$\infty P : \infty P = (110) : (1\bar{1}0) = 88°\ 31'$
$0P : \infty P = (001) : (110) = 85°\ 26\frac{1}{2}'$
$0P : (P\ \infty) = (001) : (011) = 43°\ 27'$
$\infty P : (P\ \infty) = (110) : (011) = 57°\ 22\frac{1}{2}'$

Krystalle tafelartig nach einer Querfläche c; farblos.

Salpetersaures α Metaxylidin. ($C^8\ H^9\ NH^2$) HNO^3.

Diese Verbindung wurde aus dem salzsauren Salze durch Zersetzen mit Silbernitrat erhalten. Sie scheidet sich aus der sauren Lösung in prismatischen Krystallen ab, welche sich flach neben und übereinander legen und zu grossen rhombischen Tafeln vereinigen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem.

α Metaacetylxylidin. $C^8 H^9 (NH) C^2 H^3 O$.

Dieser Körper wird aus α Metaxylidin durch Uebergiessen mit Chloracetyl erhalten und scheidet sich dabei sofort als weisse Krystallmasse ab, welche mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt leicht rein erhalten wird. Es schmilzt bei 127° und bildet farblose, oder in grösseren Aggregaten blendend weisse, breite, flache Nadeln.

β Metaxylidin. $C^8 H^9 NH^2$.

Diese Base wurde wie die vorige aus β Amidomesitylensäure durch trockene Destillation mit gebranntem Kalk erhalten und mit Kalihydrat getrocknet und gereinigt.

Das β Metaxylidin ist ein bei 216° corrig. constant siedendes, farbloses Oel, welches am Lichte schnell dunkel wird.

Verwandelt man dasselbe durch Einleiten von salpetriger Säure in das salpetersaure Salz in die Diazoverbindung, behandelt diese mit Bromwasserstoffsäure und Bromwasser und reducirt das so erhaltene Perbromid mit absolutem Alkohol, so erhält man nicht reines Monobromxylol, sondern ein Gemenge von diesem mit höher siedendem Dibromxylol, von welchem ersteres aber durch fraktionirte Destillation leicht getrennt werden kann.

Dieses Bromxylol wird von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nur sehr langsam angegriffen und dabei zu einer Metabromtoluylsäure oxydirt, welche schwer löslich, in feinen Nadeln krystallisirt und deren Kalksalz ziemlich leicht löslich ist. Dasselbe konnte wegen der ungenügenden Quantität leider nicht genauer untersucht werden.

Salzsaures β Metaxylidin. $(C^8 H^9 NH^2) H Cl$

wurde durch Auflösen von β Metaxylidin in verdünnter Salzsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung gereinigt.

Das mit Fliesspapier gut getrocknete Salz verlor längere Zeit auf 100° erhitzt kein Wasser.

0,2359 Gr. gaben 0,2135 Gr. Ag Cl = 0,0543 Gr. Cl

	berechnet:		gefunden:
$C^8H^9NH^2$	= 121,0	= 76,83	
H Cl	= 36,5	= 23,17	23,02
	157,5	100,00	

Das salzsaure β Metaxylidin ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus heisser Lösung beim Erkalten in grossen, tafelförmigen, dünnen Blättchen, bei langsamem Verdunsten in farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen.

Krystallsystem monosymmetrisch nach den Messungen von Herrn Dr. Arzruni.

$a : b : c = 0{,}5579 : 1 : 0{,}6175$. $\beta = 78° 23'$.

Beobachtete Formen:

$c = 0P = (001)$; $q = (P\,\infty)$ (011);
$m = \infty P$ (110); $b = (\infty P\,\infty)$ (010).

∞P	: ∞P	= (110) : $(1\bar{1}0)$	= 57° 16′
$(\infty P\,\infty)$	: $(P\,\infty)$	= (010) : (011)	= 58° 50′
∞P	: $0P$	= (110) : (001)	= 79° 39′
∞P	: $(P\,\infty)$	= (110) : (011)	= 66° 16′
∞P	: $(P\,\infty)$	= $(\bar{1}10)$: (011)	= 84° 41′

Krystalle flach nach c, wasserhell.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene; durch c eine Axe am Rande sichtbar.

β Acetylxylidin. $C^8H^9(NH)C^2H^3O$.

Auch diese Verbindung ist von mir auf dieselbe Weise wie das α Acetylxylidin dargestellt worden, jedoch durch einen unglücklichen Zufall verloren gegangen. Dasselbe scheint von der isomeren Verbindung sehr verschieden zu sein und einen niedrigeren Schmelzpunkt und grössere Löslichkeit zu haben.

Es fragt sich nun, welche dieser beiden Verbindungen ist das von HOFMANN und von WROBLEWSKY dargestellte α Xylidin?

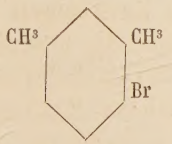
Die Beantwortung dieser Frage ist nicht schwer, denn da das letztere, nach den Angaben von HOFMANN, ein bei 212° uncorrig. siedendes, farbloses, am Lichte schnell dunkelndes Oel ist, welches mit HNO^3 und namentlich auch mit HCl schwer lösliche Salze bildet, und dessen Acetylverbindung in weissen, abgeplatteten Nadeln krystallisirt, die bei 127° schmelzen, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem aber schwer löslich sind, so stimmen seine Eigenschaften mit denjenigen des obenbeschriebenen α Metaxylidins vollständig überein. Da sich nun ausserdem noch mit einiger Wahrscheinlichkeit nachweisen lässt, dass das HOFMANN'sche α Xylidin ein Metaxylidin ist, indem er dasselbe aus Anilinölen dargestellt, diese aber aus Steinkohlentheer gewonnen werden, und nach den FITTIG'schen Untersuchungen, das in letzterem enthaltene Xylol hauptsächlich aus Isoxylol besteht, und WROBLEWSKY bei der Darstellung derselben Verbindung sogar von gereinigtem Isoxylol ausgegangen ist, so halte ich die Identität des HOFMANN'schen α Xylidins mit meinem α Metaxylidin für vollständig bewiesen.

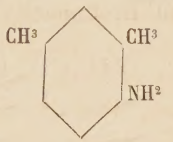
Constitution der beschriebenen Verbindungen.

Fassen wir die bisher gemachten Erfahrungen kurz zusammen, so ist das Resultat derselben, dass auf der einen Seite sämmtliche mit «α», auf der anderen alle mit «β» bezeichneten Verbindungen eine gleiche Constitution haben, und dass in der α Nitro- und Amidomesitylensäure die Stellung des NO^2 oder NH^2 zu den beiden CH^3-Gruppen die nämliche ist, wie in dem von mir und von HOFMANN dargestellten α Metaxylidin.

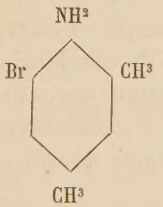
Da nun die Constitution dieses letzteren durch die Untersuchungen von WROBLEWSKY erforscht wurde, so ist damit auch die Stellung der Atomcomplexe in den untersuchten Nitro- und Brommesitylensäuren gegeben.

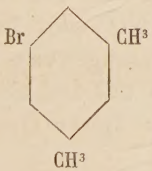
WROBLEWSKY[1] erhielt nämlich aus dem, mit dem Xylidin analogen Bromxylol, bei der Substitution des Brom durch CH^3 Pseudocumol, und da in diesem die Stellung der Methylgruppen 1 : 3 : 4 ist, so muss, da das Brom nicht in 1 und 3 stehen kann, dasselbe in 4 stehen. Die Constitution des Bromxylols, resp. des analogen α Metaxylidins ist demnach die folgende:

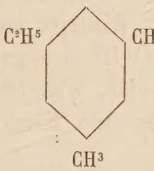


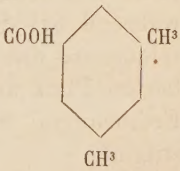


Ferner hat WROBLEWSKY aus der Acetylverbindung des Xylidins ein dem vorigen isomeres Bromxylol dargestellt. In diesem hat er das Brom gegen C^2H^5 substituirt und bei der Oxydation des so erhaltenen Aethyldimethylbenzols Mesitylensäure erhalten. Daraus folgt mit Evidenz, dass das Xylol, von welchem er ausgegangen, Isoxylol gewesen.





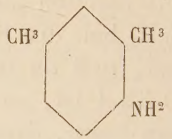




Dann hat HOFMANN[2], wie schon erwähnt, das α Metaxylidin auch aus salzsaurem Paratoluidin durch Behandeln mit Methylalkohol bei höherer Temperatur erhalten, so

1. Berl. Ber., IX, pag. 497.
2. Berl. Ber., IX, pag. 1295.

dass hiernach in der Base NH^2 und ein CH^3 in Parastellung steht. Aus diesen beiden Versuchen zusammen, folgt daher ebenfalls, dass dem α Metaxylidin die Constitution



zukommt.

Hieraus ergibt sich dann für die untersuchten α Nitro-, Amido- und Brommesitylensäuren die Formel:

$$C^6H^2, CH^3, CH^3, NO^2(Br), COOH.$$
$$1 : 3 : 4 : 5$$

und für die correspondirenden β Verbindungen die Formel:

$$C^6H^2, CH^3, NO^2(Br), CH^3, COOH.$$
$$1 : 2 : 3 : 5$$

Im ersten Falle steht also das eingetretene Atom zwischen der Carboxyl- und einer Methylgruppe, im zweiten Falle zwischen den beiden Methylgruppen. Es wird also bei der Oxydation des Nitro- und Brommesitylen, die entfernt von dem NO^2 oder Br liegende CH^3-Gruppe oxydirt, während bei dem Eintritt von NO^2 oder Br in die Mesitylensäure das COOH diesen vorzugsweise einen benachbarten Platz anweist, was auch mit den bisher gemachten Erfahrungen über den Einfluss dieser Gruppen übereinstimmt.